

## **Tytuł projektu: Wpływ nanocząstek na dynamikę oraz strukturę fazową ciekłych kryształów poddanych zmianom temperatury i ciśnienia**

Domieszkowanie ciekłych kryształów nanocząstkami zostało intensywnie zainicjowane w początkach lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Celem ówczesnych badań było zwiększenie orientacji molekuł ciekłego kryształu w polu elektrycznym, co miało stanowić kolejny krok w rozwoju technologii LCD. Niestety wszystkie prace eksperymentalne opierały się w dużej mierze na określeniu właściwości elektrooptycznych nowych układów z pominięciem zagadnień fundamentalnych. Pierwsze rozważania teoretyczne opisujące interakcję pomiędzy nanocząstkami a molekułami ciekłego kryształu zaproponował w 2009 roku Selinger wraz ze współpracownikami. Głównym problemem, z jakim wspomniana teoria musiała się zmierzyć było otrzymanie ferroelektrycznych nanocząstek ceramicznych o średnicy poniżej 10 nm. Jak się później okazało, jest to zadanie niewykonalne. Granica występowania fazy ferroelektrycznej (np. struktura tetragonalna BaTiO<sub>3</sub>) przypada na średnicę  $2r = 15$  nm, poniżej której mamy do czynienia jedynie z strukturą regularną (faza paraelektryczna).

Dokładne określenie dynamiki molekularnej jest możliwe dzięki wykorzystaniu szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej (ang. *broadband dielectric spectroscopy*) oraz efektów nieliniowych zarówno w funkcji temperatury jak i ciśnienia. Dotychczasowe skąpe wyniki eksperymentalne stwierdzały istnienie przesunięć przejść fazowych oraz zmianę modów relaksacyjnych. Badania te były prowadzone jedynie w funkcji temperatury. Ze względu na profil oraz wysoki poziom naukowy Instytutu Wysokich Ciśnień PAN, możliwe jest wypełnienie pustego miejsca danymi wysokociśnieniowymi. Dzięki unikatowej aparaturze pomiarowej służącej do rejestracji harmonicznych składowych parametrów elektrycznych w prosty sposób można określić zależności nieliniowe zarówno przy analizie przejść fazowych jak i dynamiki molekularnej. Spektrometr dielektryczny umożliwia pomiar w szerokim zakresie częstotliwości od 3 GHz do 3  $\mu$ Hz, co pozwala na pełną charakterystykę ruchów molekularnych występujących w obszarze powyżej 1 MHz (np. relaksacje  $\delta$  oraz *tumbling*), jak też w obszarze niskoczęstotliwościowym poniżej 1 Hz (np. proces Maxwella-Wagnera). Ponadto zastosowanie wysokiego napięcia pozwala określić nieliniowy efekt dielektryczny (NDE). Porównanie wyników NDE z analizą wyższych harmonicznych odpowiedzi dielektrycznej pozwoli bezpośrednio oszacować ilość molekuł wchodzących w skład fluktuacji tuż przed przejściem fazowym, promień korelacji niejednorodności (*heterogenities*) w metastabilnym stanie przechłodzonym oraz wpływ wiązań wodorowych tworzących się pomiędzy powierzchnią nanocząstki a molekułami ciekłego kryształu na lokalną dynamikę.

Badania nad układami ciekły kryształ-nanocząstki są prowadzone w IWC PAN od 2014 roku dla układów tworzących fazę nematyczną, smektyczną A oraz E, a także cholesteryczną w warunkach izobarycznych oraz izotermicznych. Warty podkreślenia jest fakt, uzyskania zgodności opisu teoretycznego, doświadczenia oraz symulacji komputerowych dla układu ciekły kryształ 5CB (pentylecjanobiphenyl)-nanocząstki SiO<sub>2</sub> zarówno w charakterystyce przejść fazowych jak i dynamiki molekularnej, co stanowi unikatowy i jedyny dotychczas taki wynik. Wykazano istnienie silnego oddziaływania pomiędzy nanocząstką a molekułami ciekłego kryształu oraz bliskozasięgowego charakterystycznego uporządkowania paranematycznego. Domieszkowanie nanocząstkami powoduje zwiększenie entropii układu, co skutkuje obniżeniem temperatury krystalizacji, czyli wydłużeniem obszaru mezofazy. Ponadto, dzięki zastosowaniu odpowiednio dobranej do badanego układu procedury możliwe było uzyskanie metastabilnego stanu przechłodzonego. Dalsze badania wykazały silny wpływ nanomateriałów węglowych (fulleren C<sub>60</sub>) na zmianę charakteru dynamiki molekularnej obszaru izotropowego. Ważnym wynikiem jest wykazanie istnienia fazy plastycznej w smektycznych ciekłych kryształach (SmA, SmE). Zjawisko to było postulowane już 40 lat temu przez Pierre'a-Gillesa de Gennesa.

Wysokociśnieniowe badania ciekłych kryształów stanowią jedynie promil wszystkich prac publikowanych w tej dziedzinie. Układy nanokoloidów na bazie ciekłych kryształów po raz pierwszy zostały scharakteryzowane pod względem przejść fazowych oraz dynamiki przez zespół IWC PAN w układzie ciekły kryształ 5OCB (pentyloksycjanobiphenyl)-nanocząstki ferroelektryczne.

W projekcie zostanie dokonana synteza wyników eksperymentalnych oraz opisu teoretycznego wszystkich badanych układów w oparciu o najnowsze modele. Dzięki zastosowaniu nowatorskiej analizy danych zaczerpniętej z badań układów szklistych (ang. *glass-forming liquids*), możliwe jest pełne opisanie ruchów molekularnych molekuł ciekłych kryształów wraz z ich charakterystyką energetyczną. Kolejnym ważnym punktem badań będzie próba scharakteryzowania przejścia fazowego nematyk-smektyk A oraz wpływu nanocząstek na jego przebieg, co stanowi jedno z nierozwiązanych problemów XXI wieku.

Eksperyment uzyska wsparcie teoretyczne, co pozwoli dokonać unifikacji uzyskanych danych oraz opracować pełny opis badanych zjawisk zarówno z mikroskopowego jak i makroskopowego punktu widzenia.